

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **59-168119**

(43)Date of publication of application : **21.09.1984**

(51)Int.Cl.

D01F 6/62

// D01D 5/088

D02J 1/22

(21)Application number : **58-043837** (71)Applicant : **TOUYOUBOU PET KOODE KK**

(22)Date of filing : **15.03.1983** (72)Inventor : **YABUKI KAZUYUKI  
KAWAMURA YOJI  
IWASAKI MITSUO  
YASUDA HIROSHI**

## (54) PREPARATION OF POLYESTER YARN HAVING IMPROVED THERMAL DIMENSIONAL STABILITY AND HIGH STRENGTH

S 130 50.2 56 2 (E 4.5 ) 2 - 3.2 6 4 (E 4.5 ) + 1 1.7 0 0

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled yarn having improved thermal dimensional stability, by extruding a polymer having an ethylene terephthalate unit, etc. in a molten state, cooling it, drawing it just before solidification with subjecting it to necking deformation, making it into specific orientated and crystallized yarn, heating, and drawing it.

CONSTITUTION: A polymer consisting of an ethylene terephthalate unit, etc., having  $\geq 0.75$  intrinsic viscosity is subjected to melt spinning, cooled by cooling air at  $10W120^{\circ}C$  at  $0.2W1m/sec.$  wind velocity, subjected to necking deformation just before solidification and drawn, to give spun yarn having diffraction points caused by crystallization observable by X-ray diffraction of wide angle,  $A=[\text{apparent crystal size of } (010)/\text{apparent crystal size of } (100)]$  of  $0.8W1.2$ , showing four points interference

caused by  $\geq 250\text{\AA}$ ; long period structure by X-ray scattering image of small angle. This yarn is then drawn at  $\geq 125^{\circ}C$  at  $1.5W2$  times, to give the desired yarn having  $\geq 1.3 A$ ,  $0.01\text{\AA}$ ; larger face interval of (010) than that of undrawn yarn, satisfying relationship between elongation  $E4.5$  at  $4.5g/d$  load after heat treatment at

240°C for 2 minutes and free heat shrinkage ratio S150 at 150°C shown by the formula on condition that  $2.0 \leq E4.5 \leq 7.0$ .

**Patent Number(s):** JP59168119-A; JP91021647-B

**Title:** High strength polyester yarn prodn. - by melt extruding PET through spinneret, cooling with quenching air and subjected to neck deformation

**Patent Assignee(s):** TOYO PET CO5RD (TOPE-Non-standard)

**Derwent Prim. Accn. No.:** 1984-273061

**Abstract:** Polyester contg. at least 95 mol.% ethylene terephthalate repeating unit and having a limiting viscosity number of at least 0.75 is melt extruded through spinneret. The extruded fibre is cooled with quenching air at 10-120 deg.C at 0.2-1 m/sec. and is taken up at at least 3000, pref. at least 3500 m/min. so that the fibre undergoes neck deformation just before solidification, and oriented and crystallised spun fibre is obtd.

The fibre is drawn by 1.5-2 times at at least 125, pref. at least 140 deg.C. When heat treated at 240 deg.C for 2 mins. the fibre satisfies the equation

$S150$  is no more than  $0.2562(E4.5)^2 - 3.264(E4.5) + 11.700$

( $E4.5$  is elongation under load of 4.5 g/d;  $S150$  is free heat shrinkage factor at 150 deg.C; and  $E4.5 = 2.0-7.0$ )

**ADVANTAGE** - Polyester yarn having excellent thermal dimensional stability and high strength, suitable for tyre cords etc., is obtd.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-168119

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月21日

D 01 F 6/62

6791-4L

#D 01 D 5/088

発明の数 1

D 02 J 1/22

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 熱寸法安定性にすぐれたポリエステル高強力系の製造法

敦賀市金山63号7番地の2

⑮ 発明者 岩崎潤夫

敦賀市呉羽町8番2の207

⑯ 特 願 昭58-43837

⑰ 発明者 安田浩

⑱ 出 願 昭58(1983)3月15日

大津市北大路3丁目9番2号

⑲ 発明者 矢吹和之

⑳ 出 願 人 東洋紡ベッコード株式会社

大津市堅田二丁目1番地

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

㉑ 発明者 河村洋二

号

明 細 書

1. 発明の名称

熱寸法安定性にすぐれたポリエステル高強力系の製造法

2. 特許請求の範囲

1. エチレンテレフタレート単位を主たる繰返し単位とする繰り返し単位0.75以上のポリエステルを、樹糸口金を通して巻線吐出し、温度10～120℃、風速0.2～1m/secの冷却風で吐出糸を冷却し、糸糸の融点直前で所定ネック変形を発生せしめつつ引き取って、下記(イ)および(ロ)の特性を有する配向結晶化した紡出糸を得。

(イ) 広角X線回折により、結晶化に起因する回折点が明確に認められ、かつ(100)面の見かけの結晶サイズ/(100)面の見かけの結晶サイズが0.9～1.2の間にある。

(ロ) 小角X線散乱像には250Å以上の長周期構造に起因する四葉干渉が出現している。

次いで該紡出糸を直ちにもしくは別途、加熱処理

表面および/または加熱処理と被処理せしめて125℃以上で1.5～2倍延伸し、下記(ア)、(イ)および(ロ)の特性を有する延伸糸を得ることを特徴とする熱寸法安定性にすぐれたポリエステル高強力系の製造法。

(ア) [(100)面の見かけの結晶サイズ/

(100)面の見かけの結晶サイズ]が1.3以上である。

(イ) (010)面の面間隔が、紡出糸のそれと比較して0.01Å以上拡大している。

(ロ) 240℃で2分間熱処理することにより、4.5g/d 荷重時伸度(B<sub>45</sub>)と150℃における自由熱収縮率(S<sub>150</sub>)との関係が2.0≤(B<sub>45</sub>)≤7.0で式(1)を満足する。

$$S_{150} \leq 0.2562(B_{45})^2 - 3.264(B_{45}) + 11.700 \quad (1)$$

2. 特許請求の範囲第1項の製造法によつて得られるポリエステル高強力糸。

3. 特許請求の範囲第2項の高強力糸を用いたアイヤ時のゴムコンポジット。

## 8. 発明の詳細な説明

本発明は熱寸法安定性にすぐれたポリエステル高強力糸の製造法に関するものである。ポリエステルダイコードに代表されるポリエステル高強力糸は、主にゴム補強用繊維としての物性のバランスがすぐれており、かつ近年は原料コスト面では他の有機繊維に対して優位性を示し、産業用素材として広くかつ大量に使用されるに至っている。

しかしながら、原料としてのライフサイクルを踏まえかねる高強力レーヨンの代替品としてポリエステル高強力糸を用いた場合には、熱寸法安定性がレーヨンに比べて劣っていることから需要に充分な満足を与えるに至っていない。

かかる背景のもとで、近年、ポリエステル繊維の熱寸法安定性の改良に関する多くの技術が提案されており、例えば比較的低い繊維粘度を有するポリエステル繊維（特開昭53-31552号公報）や高圧同米延伸糸（所謂POY）を延伸して得られるポリエステル繊維（例えばUSP. 4, 195, 052）あるいは、電子線照射を施したポリエス

- 3 -

テル繊維（特開昭55-57070号公報）等が提案されている。

これらの方法はいずれも既行の高い繊維粘度を有する高強力ポリエステル繊維に比べれば、低収縮化されているといえるが、高強力レーヨンの代替品としては、熱寸法安定性の面で、いまだ充分とはいえない。

本発明者は、かかる点に鑑みて鋭意研究を行なつた結果、以下に記述するポリエステル繊維の優れた特性を保持し、さらにレーヨンに匹敵する熱寸法安定性を有するポリエステル繊維の製造法を確立するに至つた。

すなわち本発明の要旨は、エチレンテレフタレート単位を主たる繰返し単位とする繊維粘度0.76以上のポリエステルを、紡糸口金を通して溶融吐出し、温度10～120℃、風速0.2～1m/secの冷却風で吐出糸を冷却し、糸糸の固着点直前で所謂ネック変形を発生せしめつつ引き取つて、下記(イ)および(ロ)の特性を有する配向結晶化した紡出糸を得、

- 4 -

(イ) 広角X線回折により、結晶化に起因する回折点が明確に認められ、かつ〔(010)面の見かけの結晶サイズ/(100)面の見かけの結晶サイズ〕が0.8～1.2の間にある。

(ロ) 小角X線散乱法では250Å以上の長周期構造に起因する回折干渉が発現している。

次いで該紡出糸を直ちにもしくは別途、加熱固体系面および/または加熱溶媒と接触せしめて125℃以上で1.5～2倍延伸し、下記(a)、(b)および(c)の特性を有する延伸糸を得ることを特徴とする熱寸法安定性にすぐれたポリエステル高強力糸の製造法。

(a) 〔(010)面の見かけの結晶サイズ/

(100)面の見かけの結晶サイズ〕が1.3以上である。

(b) (010)面の面間隔が、紡出糸のそれと比べて0.01Å以上増大している。

(c) 240℃で2分間熱処理することにより、4.5g/d荷重時伸度(E<sub>45</sub>)と150℃における自由収縮率(S<sub>100</sub>)との関係が2.0≦

(E<sub>45</sub>)≦7.0で次式(1)を満足する。

$$S_{100} \pm 0.2502(E_{45})^2 - 3.264(E_{45}) + 11.700 \dots\dots (1)$$

である。

次に、本発明の方法およびそれによつて得られる繊維に関して、増補的背景を含めて詳細な説明をする。

本発明者がすでに特開昭56-194129号公報で明らかにした如く、アセルフラス（非結晶）でありながら分子鎖の螺旋軸方向への配向がある程度進んだ状態（定量的に表現するならば、例えばポリエチレンテレフタレートの場合、螺旋折率が $10 \times 10^{-3}$ 以上）の米延伸糸を延伸して得られた繊維は、無配向アセルフラス米延伸糸（定量的に表現するならば、例えばポリエチレンテレフタレートの場合、螺旋折率が $5 \times 10^{-3}$ 以下）を延伸して得られた繊維に比べて本質的に繊維縮率が小さくなる。本発明者はかかる知見に基づいて、米延伸糸の分子鎖配向度をさらに高める研究を実施した結果、次の結論を得たのである。

- 5 -

- 5 -

すなわち、ポリエステルの場合紡糸において、紡出糸の固化点強度が  $2 \times 10^7 \sim 3 \times 10^7$  dyne/cm<sup>2</sup> (所謂POYの固化点強度域) を超えるような紡糸条件にすると固化点直前でネック変形が発生し、得られた紡出糸はすでに配向結晶化している。また、固化点強度は主として、ポリマーの単孔吐出量、ノズル・クエンチ距離および捲取り速度に支配され、他にクエンチ風条件、ポリマー吐出温度、吐出ポリマー極限粘度および口金単孔よりの吐出速度等によつても左右される。

本発明に用いるポリエステルは主として産業用の高強度繊維として供給することを目的とし、用途によつては耐疲労性を要求されることから、少なくとも構成単位の数5モル以上がポリエタレンテレフタレート単位からなり、該ポリエステル繊維の極限粘度(フェノール/テトラクロルエタン8/4の混合溶液中、30℃で測定)は0.75以上であることが必要であり、極限粘度が0.75未満の場合は高強度のポリエステル繊維が得られず、ゴム増強材としての使用目的に適合しない。

- 7 -

が生じることから、工業的に生産をするためには捲取り速度は3000 m/min以上とすることが望ましく、特に3500 m/min以上とするのがよい。

本発明で言うネック変形の有無はZimmer-OHG製Diameter Monitorを用いて容易に確かめられる。(清水ら：昭和67年度繊維学会年次大会研究発表会誌要旨集P52(1982)参照)

かくして糸長の固化点直前でネック変形を発生せしめつつ引取つて得られた紡出糸は、すでに配向結晶化が顕現しており、このことは第1図に示すように該紡出糸の広角X線回折像には明瞭に、結晶に起因する回折点が認められ、かつ、〔010〕面の見かけの結晶サイズ/(100)面の見かけの結晶サイズが0.8~1.2の間にある。通常ポリエステル延伸糸の結晶では〔010〕面の見かけの結晶サイズ/(100)面の見かけの結晶サイズは1.3以上を示すもので、この点においても、本発明にかかる配向結晶化紡出糸は特異な構造を示していると言える。見かけの結晶サイズの測定法は(L.E.アレクサンダー著、「高分子のX線回折」

- 9 -

本発明の方法では、クエンチ風温度は10~120℃とする。クエンチ風温度はニータイリテイコスト面からはなほだしく高温又は低温であることは好ましくない。さらにもう一つの理由として、クエンチ風温度を高温にするほど、より低い紡糸速度で、低い紡出糸の破断折値を得ることができ、工業的見地から好ましいこともあるが、温度が120℃を超えると固化点がはなはだしく紡糸口金(以下ノズルともいう)から遠ざかり、ノズルと捲取り点の距離を極めて大きくする必要が生じる。クエンチ風速は、糸長の長手方向の均一性を高めるための重要なファクターであり、0.2~1 m/secで良好な結果が得られる。ここでクエンチ風速が0.2 m/sec未満では、冷却効果が小さくなり、また1.0 m/secを超えると均一な冷却効果が得られない。

本発明の方法では、捲取り速度が3000 m/min未満で、ネック変形を顕現させるためには、単孔吐出量を極端に小さくし、ノズル・クエンチ間距離を実質的になくさねばならないといった必要位

- 8 -

(下)、板田一郎監訳：化学同人、P389(1973))に記載の方法による。また、第2図に示すように該紡出糸の広角X線回折像には、繊維の高次構造の周期性に起因する特異な四点干渉が250 Å以上の間隔で発見している。

本発明に従つて得られる紡出糸は、室温での応力-延伸曲線で見るともはやネック延伸に伴う降伏応力点は認められず、破断伸度も150%以下となり、力学特性的に見てポリエステル延伸糸と類似している。しかしながら、該紡出糸の強度は3~5 g/dであり、高強度糸として使用する場合には4.5 g/d荷重時の伸度等で現わされるモジュラス値が要求される個に対して低い値を示し、また、ダイヤコード等のゴム補強材としての使用する場合において、ダイヤ処理等を実施した種のダイヤコードの乾熱収縮率は意外にも決して低くない。すなわち該紡出糸は、このままでは高強度を要求される分野での適用は難しい。従つて面強度にするための延伸を施す必要があるが、延伸に際し該紡出糸はすでに配向結晶化しているため、通

- 10 -

高ポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルで解用されるような115℃以下の延伸開始温度（ネック延伸温度）では、充分な延伸倍率での延伸が出来なかつた。ところが紡出糸糸を加熱固体表面および／または加熱液体と接触せしめ、糸糸の温度を少なくとも125℃以上、好ましくは140℃以上とすることにより、糸切れや毛羽の発生なく充分な延伸倍率での延伸ができ、さらに驚くべきことに、該紡出糸を上記温度で1.5～2倍に延伸して得られる延伸糸は、ダイップ処理等の高温熱処理を施した場合、乾縮収縮率が極めて低くレ・ヨンに匹敵する乾縮収縮率を示すことを本発明者等は見出した。

しかし、延伸倍率が1.5倍未満の場合には、充分な強度を有する繊維が得られず、また延伸倍率が上記温度で2倍を超える場合は糸切れが発生し、目的とする本発明の繊維が工業的に得られない。

本発明の方法で得られた延伸糸の特徴は〔(010)面の見かけの結晶サイズ／(100)面の結晶サイズ〕が1.2以上であり、その延伸前の新出糸と比べて該延伸糸の(010)面の面間隔は0.01 Å以上増大している。ここで該延伸糸の(100)面の見かけの結晶サイズは、場合によってはその延伸前の新出糸の何より小さくなることもある。又本発明により得られた延伸糸を240℃で2分間熱処理（ダイップ時の熱履歴に値する条件）をすると、4.5 g/d 荷重延伸度（ $E_{45}$ ）と150℃における自由熱収縮率（ $S_{150}$ ）との関係が $2.0 \leq (E_{45}) \leq 7.0$ で、次式(1)で示す範囲に存する。

$$S_{150} \leq 0.2582(E_{45})^2 - 3.264(E_{45}) + 11.700 \dots (1)$$

極限粘度0.75以上のポリエステル繊維が式(1)を満足するためには、本発明の方法によつて得られる紡出糸を経由することが必須条件である。

本発明により得られた延伸糸の小角X線散乱像には、第2図に示す如く紡出糸に見られた特徴を四角干渉は認められず、通常のポリエステル延伸糸に認められる120 Å～150 Åの二角干渉が現れている。さらに該延伸糸は実施例1で検定

- 11 -

- 12 -

する第4図に示すように、力学的損失正値（ $\tan \delta$ ）-温度（T）曲線に現われる非晶線の吸収ピークの温度は通常のポリエステル高強力糸（紡糸温度700 m/min以下）の吸収ピークの温度に比べ15℃以上低下していることが認められる。このためゴム補強材として用いる場合、繊維の伸縮による発熱が著しく低下し、特にタイヤコードとして使用する場合には、発熱が大きいといつたポリエステルの欠点が大巾に改善される。

本発明で得られた延伸糸はポリエステル高強力糸として、またその用途としてタイヤ、ベルト等のゴムコンポジットに適用する。

次に実施例に基づき本発明について説明する。

#### 実施例1.

極限粘度1.0、ジエチレングリコール含量1.0セル、カルボキシル基含量10当量/1.0gのポリエチレンテレフタレートを実例1に示す条件で溶融紡糸及び延伸して得られた繊維A、C、Dは本発明によるものであり、Bは本発明において限定する延伸温度より外れた温度条件で延伸した

場合の比較例であり、Eは本発明の方法で得られた紡出糸、すなわち高温紡糸による配向結晶化未延伸糸であつて延伸を加えない例である。Fは従来技術による低延伸糸高倍率延伸による高強力ポリエステル繊維の例であり、Gは所謂POYを延伸した従来技術による低収縮ポリエステル繊維の例である。これら各繊維の自由熱収縮率（ $S_{150}$ ）と4.5 g/d 荷重延伸度（ $E_{45}$ ）との関係を第3図に示す。第3図中斜線部で抜出した部分は本発明で得られる延伸糸特性を限定する範囲を示している。

本発明の方法で得られた繊維（A、C、D）は、その織造安定性を評価する自由熱収縮率（ $S_{150}$ ）が従来技術よりの繊維（F、G）より、極めて低い値を示しており、織造安定性に優れていることは第3図より明瞭である。

また、本発明における延伸時の糸糸温度による影響について、実施例1のA（延伸部糸糸温度169℃）とB（延伸部糸糸温度119℃）とを比較すれば、延伸部糸糸温度125℃未満のBは、糸切れが顕著し、延伸操業性が極めて悪くなる

- 13 -

- 14 -

果を示している。

第4図は実施例1のA、FおよびGの延伸糸の力学的損失正値(曲り)-温度(T)曲線を示す。測定はパイロンDDVIB(東洋ペーランドウイン社)による。

第4図より本発明による纖維Aは、比較例(F, G)に比べて、非晶吸収ピークの温度が大幅に低下していることが明らかである。このことは、本発明による纖維は延伸時に発生した延伸歪が従来技術によるものよりも著しく少なく、熱寸法安定性に優れているということを、微細構造面から裏付けるものである。

一

[illegible]

因 糸糸温度の測定は糸状強度計（アーモススクリッチサンダー）・ヤンサン・コーネル・レーゾングラフ）による。



## 実施例 2

実施例 1 の A、F および G の延伸糸を機織コードとし、レーヨンタイヤコードと共に実用用途を比較評価した。ポリエステル各コードはバルカボンド B (VULNAX 社製) を含むレゾルシン・ホルマリン・テタソクス (RFL) 処置液でダイツブ処理 (処置温度 240°C) を施した。またレーヨンタイヤコードは RFL 処置液でダイツブ処理 (処置温度 160°C) を施した。かくして得られた 4 種のダイツブコードの特性を測定した結果を第 2 図に示す。

本発明による実施例 1-A はポリエステルの優れた耐圧摩滅劣化および耐強度を保持したまま、レーヨンと同等の熱寸法安定性を示していることが認められる。また、チニープ現象におけるチニープ開始温度もレーヨンと同等の値を示し、従来技術で得られた機織実施例 1-F、実施例 1-G に比較して、大巾に耐摩滅性が改良されていることが認められた。

- 17 -

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明により得られる紡出糸の X 線写真で広角 X 線回折像を示す。第 2 図は本発明により得られる紡出糸の X 線写真で小角 X 線散乱像を示す。第 3 図は実施例 1 における本発明の方法で得られた繊維 (A、C、D) とその比較例の繊維 (F、G) について、各繊維の自由熱収縮率 (9150) と 4.5 g/d 荷重時伸度 (B46) との関係を示す。第 4 図は実施例 1 の A、F および G の延伸糸の力学的損失正張 (400) - 温度 (T) 曲線を示す。

特許出版人 東洋紡ベクトコード株式会社

- 18 -

-103-

表 2 数 値

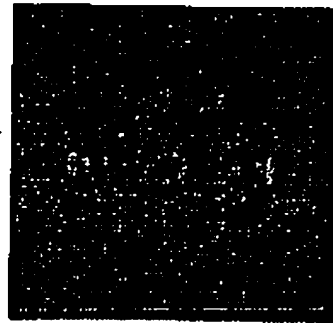
コ ー ド 番 号	実 効 伸 縮 率 (%)	実 効 伸 縮 率 (%)	実 効 伸 縮 率 (%)	実 効 伸 縮 率 (%)	実 効 伸 縮 率 (%)
1000/3	1000/3	1000/3	1000/3	1000/3	1000/3
40x40	40x40	40x40	40x40	40x40	40x40
3550	3550	3550	3550	3550	3550
203	203	203	203	203	203
57	57	57	57	57	57
127	127	127	127	127	127
37	37	37	37	37	37
18	18	18	18	18	18
159	159	159	159	159	159
95	95	95	95	95	95
1215	1215	1215	1215	1215	1215
102	102	102	102	102	102

● 12時間連続伸縮の耐力試験  
 ● 50℃乾燥後、100℃水中で10分間煮沸処理  
 ● 100℃水中で10分間煮沸処理後、100℃水中で10分間煮沸処理

BEST AVAILABLE COPY

- 18 -

第 1 図



第 2 図

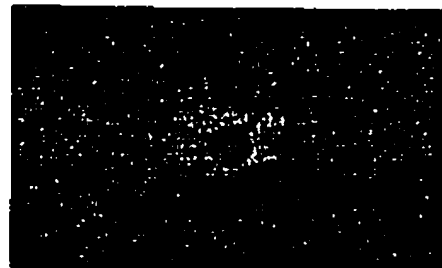


図 3

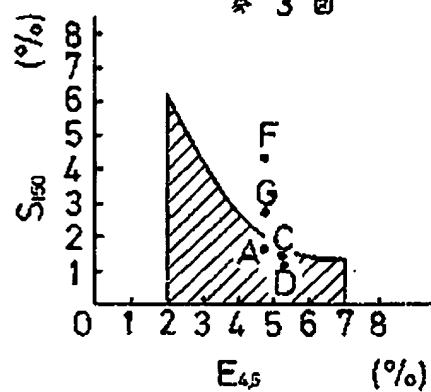


図 4

